Neue Verbindungen der Unterphosphorsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Rostock

vorgelegt

von

Johannes Palm

aus Hohensaathen, Regbz. Potsdam.

ELBERFELD

Druck von F. Diedrichs, Firma J. D. Roth.

1890.

Neue Verbindungen der Unterphosphorsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Rostock

vorgelegt

von

Johannes Palm

aus Hohensaathen, Regbz. Potsdam.

ACAD.
UGD. BAT.
BIBL.

ELBERFELD

Druck von F. Diedrichs, Firma J. D. Roth.

1890.

Referent: Herr Dr. Toehl.

Seinen teuren Eltern

in inniger Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Die nachstehenden Untersuchungen wurden im anorganischen Laboratorium der Königlichen Technischen Hochschule zu Berlin ausgeführt. Dem Vorsteher desselben, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Rüdorff spreche ich meinen innigsten Dank aus, für das freundliche Wohlwollen und liebenswürdige Entgegenkommen, welches mir derselbe in meiner ganzen Studienzeit, und besonders während dieser Arbeit, erzeigt hat. Auch seinem ersten Assistenten, dem Privatdocenten Herrn Dr. von Knorre danke ich herzlich für mannigfache, wichtige Ratschläge, die sich für den Erfolg meiner Untersuchungen als sehr wertvoll erwiesen.

Einleitung.

Die verschiedenen Oxydationsprodukte des Phosphors, welche sich beim Liegen desselben an der freien Luft als weisse Nebel, und durch ihren stechenden, knoblauchartigen Geruch sehr unangenehm bemerkbar machen, sind seit dem Bekanntwerden des Phosphors der Gegenstand eifrigsten Studiums vieler Chemiker gewesen, und noch bis jetzt ist es nicht gelungen, den chemischen Vorgang, welchem diese weissen Nebel ihre Entstehung verdanken, genau festzustellen und nicht unwahrscheinlich ist es, dass man auch noch nicht alle die einzelnen Verbindungstufen des Phosphors mit Sauerstoff, welche dabei auftreten, erkannt hat. Pelletier *) stellte zuerst einen Apparat zusammen, um Phosphor unter günstigen Bedingungen durch den Sauerstoff der Luft zu oxydieren, um dann wo möglich die verschiedenen Produkte von einander zu trennen und zu charakterisieren. Der später von Salzer **) konstruierte Apparat, welcher demselben Zwecke diente, Phosphor in geeigneter Weise an feuchter Luft zu oxydieren, beruht auf dem gleichen Prinzip, wie der Pilletier'sche. Man fand bald in der sauren Flüssigkeit, welche sich durch Absorbtion der weissen Nebel im Wasser ergab, 2 verschiedene Phosphorsäuren, die „unvollkommene" und die „vollkommene", oder wie wir sie jetzt nennen, die phosphorige- und Phosphorsäure, und erklärte diese entstanden durch Oxydation der ersteren. Da sich stets beide, aber oft in sehr wechselnden Mengen in der sauren Flüssigkeit vorfanden, so nahm man allgemein an, dass die Oxydation der

*) Crell Ann. 1796, 2, 447.

**) Ann. Chem. u. Pharm. 211, 1.

phosphorigen Säure nur bis zu einem gewissen Grade fortschreite und dann still stehe, noch ehe sämtlicher Phosphor vollständig oxydiert sei, während später Pagels *) behauptete, dass sich bei jenem Prozesse zu gleicher Zeit wechselnde Mengen von $P_2 O_5$ $P_2 O_3$ bildeten. Ob bei der langsamen Oxydation des Phosphors an der Luft zuerst die niedrigste Oxydationsstufe entsteht und von dieser erst durch weitere Sauerstoffaufnahme die höhere, oder ob alle direct aus dem Phosphor selbst gebildet werden, wird sich wohl kaum zweifellos entscheiden lassen. Wichtiger als diese Frage ist es ja auch, die verschiedenen Verbindungen des Sauerstoffs mit Phosphor, welche sich bei der langsamen Oxydation desselben an der Luft bilden, genau kennen zu lernen. Hierzu in bedeutendem Anteil beigetragen zu haben, ist das Verdienst der in neuerer Zeit erschienenen Arbeiten Salzers **). Es war ihm gelungen, aus der sauren Flüssigkeit, welche man durch Absorbtion der weissen Nebel in Wasser erhält, eine bis dahin unbekannte Säure des Phosphors zu isolieren und deren wesentliche Eigenschaften festzustellen. Es ist dies die Unterphosphorsäure, welche bezüglich ihres Sauerstoffgehaltes zwischen phosphoriger und Phosphorsäure steht. Salzer erhielt durch unvollständige Neutralisation der sauren Flüssigkeit mit Soda das durch seine Schwerlöslichkeit ausgezeichnete saure Natriumsalz der Unterphosphorsäure, welches sich wegen seiner vorzüglichen Krystallisationsfähigkeit völlig rein darstellen lässt.

Zur Gewinnung dieses Salzes, welches das Ausgangsmaterial für das Studium der neuen Säure bildete, konstruierte Salzer den bereits erwähnten Apparat, in welchem er unter den für die Bildung der Unterphosphorsäure günstigsten Bedingungen Phosphor unter beschränktem Luftzutritt, ähnlich wie bei der Ozondarstellung, oxydierte und die Oxydationsprodukte in Wasser

*) J. f. prakt. Chemie 69, 24. J. B. 1856, 281.

**) Ann. Chem. u. Pharm. 1877-187. 322.; 1878-194, 28; 1882-211, 1; 1885-232, 114, 271.

auffing. Der Apparat ist von Salzer in seiner dritten Abhandlung in allen Einzelheiten genau beschrieben, infolgedessen gehe ich nicht näher hierauf ein.

Die freie Säure zersetzt sich, wie Salzer fand, an der Luft in Pyrophosphorsäure und phosphorige Säure; daneben entstehen geringere Mengen von Orthophosphorsäure.

Um das saure Natronsalz aus dem „Rohsäure Gemisch" zu erhalten, versetzte er dies entweder mit Natrium-Acetat, oder er teilte es in zwei Teile, neutralisierte den einen mit Sodalösung und fügte dann die andere Hälfte wieder zu.

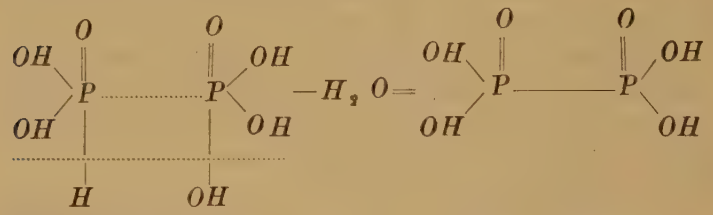
Da sich die Unterphosphorsäure an der Luft zersetzt und die Oxydation des Phosphors mehrere Tage in Anspruch nimmt, dagegen die Lösungen der Natronsalze vollkommen beständig sind, so lag die von Drawe*) vorgenommene Verbesserung des Apparates sehr nahe, durch welche direct das saure Natriumsalz der Unterphosphorsäure dargestellt wird. Er füllte dazu die kleinen Fläschchen, in denen sich die Phosphorstangen befinden, nicht mit Wasser, sondern entweder mit Sodalösung oder mit einer 25%igen Natrium-Acetat-Lösung und auch den Boden des die kleinen Fläschchen aufnehmenden irdenen Topfes bedeckte er mit dieser Flüssigkeit.

Da die Verbindungen dieser Säure noch wenig erforscht sind, so schien mir die Darstellung und Characterisierung einiger bisher noch nicht bekannter Salze derselben von Interesse zu sein. Das Ausgangsmaterial zu meinen über diesen Gegenstand angestellten, und im Folgenden mitgeteilten Studien habe ich nach Drawes Angaben gewonnen und kann im Wesentlichen nur die von ihm hierüber gemachten Mitteilungen bestätigen. Im Durchschnitt werden etwa 10% von dem oxydierten Phosphor in Unterphosphorsäure übergeführt. Nach 6 bis 8 Tagen hatte sich in den Fläschchen eine ziemlich starke Kruste von saurem unterphosphorsaurem Natron abgeschieden, welches von

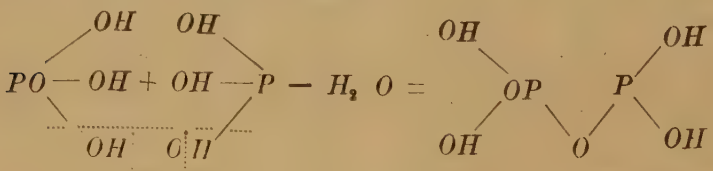
*) Ber. d. D. Chem. Ges. 1888 p. 3401 und Inaugural-Diss.

der darüber stehenden, syrupartigen Flüssigkeit getrennt und durch Umkristallisieren aus heisser Lösung gereinigt wurde.

Die Molecularformel der Unterphosphorsäure hat bis jetzt noch nicht mit voller Sicherheit festgestellt werden können, da die von Sänger *) dargestellten Aether nicht flüchtig sind und sich ausserdem bei höherer Temperatur zersetzten. Es können daher nur aus den Salzen, besonders den Alkalisalzen und aus den Componenten, in welche die freie Säure in wässeriger Lösung zerfällt, Schlüsse für ihre Moleculargrösse und ihre Constitutionsformel gezogen werden. Man kann sich die Unterphosphorsäure ähnlich der Entstehung der Pyrophosphorsäure durch Vereinigung zweier Molecüle Orthophosphorsäure und Austritt von 1 Wasser, durch Zusammentritt von 1 Molecül Orthophosphorsäure und 1 Molecül phosphoriger Säure entstanden denken nach folgender Formel:

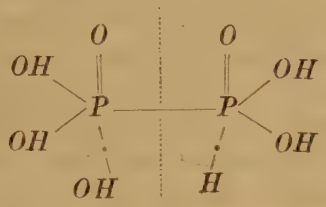


Neben dieser von Salzer beiläufig erwähnten Constitutionsformel wird von ihm folgende aufgestellt, und in seinen weiteren Abhandlungen über die Zersetzungsprodukte der Unterphosphorsäure zu Grunde gelegt:

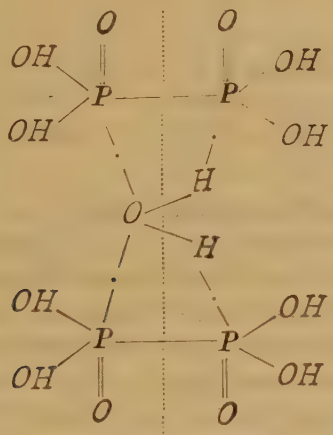


*) Ann. Chem. u. Pharm. 232, 1.

Die Zersetzung der Unterphosphorsäure einerseits in Orthophosphorsäure und phosphorige Säure und andererseits in Pyrophosphorsäure und phosphorige Säure könnte man sich nach folgendem Schema vorstellen:



und zweitens ähnlich der Umwandlung von 2 Molecülen Metaphosphorsäure durch Aufnahme von 1 Molecül Wasser in Pyrophosphorsäure:

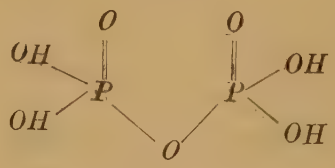


Diese Constitutionsformel, in welcher der Phosphor durchweg 5wertig vorkommt, scheint mir vor der von Salzer allgemein angenommenen, und auch von Drawe allein angeführten, grössere Wahrscheinlichkeit für sich zu haben, da hierin die richtige Constitution der phosphorigen Säure als einer 2basischen Säure, in der das Phosphoratom ebenfalls 5wertig ist, zum Aus-

druck kommt; denn der Phosphor kann in der phosphorigen Säure wohl kaum, wie es Salzer annimmt, 3wertig sein, wenn man bedenkt, dass dieselbe nur 2basisch ist. Und nun ist wohl zu erwarten, dass eine Phosphorverbindung bei der grossen Affinität zwischen Phosphor und Sauerstoff stabiler sein wird, wenn darin 2 Phosphoratome durch Sauerstoff verbunden sind, als wenn dieselben unter sich direct verbunden sind. Diese Verkettung der beiden Phosphoratome untereinander scheint mir deshalb gerade den leichten Zerfall der Unterphosphorsäure in ihre Componenten zu erklären. Auch die leichte Umwandelung des neutralen unterphosphorsauren Natrons in saueres pyrophosphorsaures Natron *) lässt sich nach dieser Constitutionsformel leicht verstehen:

$$Na_4\,P_2\,O_6 + Br_2 + H_2\,O = Na_2\,H_2\,P_2\,O_7 + 2\,Na\,Br.$$

Es tritt dabei eben ein Sauerstoffatom zwischen die beiden Phosphoratome:



Auffallend ist die scheinbare Indifferenz des sauren unterphosphorsauren Natrons gegen Salze und Hologene; letztere sind z. B. ohne Wirkung auf dasselbe, während das normale Salz schon bei gewöhnlicher Temperatur nach obiger Formel umgewandelt wird. Drawe giebt in seiner Abhandlung an, dass er erst nach eintägigem Stehen einer Mischung von saurem unterphosphorsaurem Natron und Nickel-, bezw. Kobaltsulfat einen Niederschlag erhielt. Am deutlichsten ist dies in dem Verhalten der beiden Natriumsalze der Unterphosphorsäure gegen Quecksilberchlorid. Während hierbei fast kein Niederschlag mit dem sauren Salz entsteht, ergiebt das neutrale sofort beim Erwärmen sowohl mit Quecksilberchlorid wie mit Mercuro- und

*) Ann. Chem. u. Pharm. 232, 116.

Mercurinitrat Niederschläge. Das einzige Hinderniss für die Reaction scheint mir nur in der frei werdenden Säure zu liegen: die sich bildende Salzsäure, bei der Einwirkung von Quecksilberchlorid auf saures unterphosphorsaures Natron, löst sofort den entstehenden Niederschlag, welcher namentlich unmittelbar nach der Entstehung sehr leicht darin löslich ist; und bei dem oben angeführten Prozesse der Einwirkung von Br auf das neutrale Natriumsalz würde, wenn statt dessen die saure unterphosphorsaure Natriumverbindung angewendet würde, Bromwasserstoffsäure entstehen, welche die Bildung des pyrophosphorsauren Salzes verhindert.

Eigentümlich ist das Verhalten der unterphosphorsauren Salze bei höherer Temperatur. Salzer gibt von dem sauren Natriumsalz an, dass es beim Erwärmen auf 200° Grad nur sein Krystallwasser verliert, im Uebrigen aber sich bei dieser Temperatur unverändert hält und noch keine Aufnahme von Sauerstoff stattfindet. Das Bleisalz verändert sich noch nicht bei 120°; die von Drawe beschriebenen Salze des Nickels, Kobalts, Zinks und anderer Metalle nehmen nach seinen Angaben ebenfalls bei 110 bis 120° noch keinen Sauerstoff auf. Ich habe bei vielen von mir neu dargestellten Salzen gefunden, dass sie sich sogar bei 3—400° noch unverändert halten, d. h. noch keinen Sauerstoff aufnehmen. Nur das Mangan und das Mangannatriumsalz zeigen lebhaftes Verglimmen beim Erhitzen über der freien Flamme, ähnlich den beiden Natriumsalzen und dem Zinksalz, bei welchem Drawe*) dieselbe Erscheinung beobachtet hat, während die übrigen von mir dargestellten Salze mit Ausnahme der Quecksilberverbindungen wenig Veränderungen erkennen lassen, selbst bei einer Temperatur, bei der Glas anfing, weich zu werden. Es sind die Beobachtungen hierüber bei den einzelnen Salzen angeführt.

Die Analysen meiner Körper gestalteten sich insofern sehr verschieden, als viele von denselben in verdünnter Schwefel-

*) Inaugural-Dissertation p. 38.

säure unlöslich sind, und infolgedessen die Titration der Unterphosphorsäure nicht ausführbar war. In all diesen Fällen habe ich die Unterphosphorsäure durch Oxydation in Orthophosphorsäure übergeführt und diese dann auf dem gewöhnlichen Wege als Magnesiapyrophosphat bestimmt. In den meisten Fällen wurde die Oxydation mit bromierter Salzsäure ausgeführt Es wird schon bei einmaligem Eindampfen damit zur Trockne sämtliche Unterphosphorsäure oxydiert, und sollte sie etwa nicht vollständig in Orthophosphorsäure übergeführt sein, so geschieht dies sicher beim zweiten Eindampfen durch die Salzsäure, jedenfalls haben mir Kontrollversuche gezeigt, dass alle Unterphosphorsäure nach diesem Verfahren vollkommen in Orthophosphorsäure umgewandelt wird und diese dann durch Ammoniummolybdat abgeschieden werden kann. Die Bestimmung der Basen bot in manchen Fällen rechte Schwierigkeiten dar; die Verfahren sind bei den einzelnen Salzen genau angegeben.

Die Salze der Sesquioxyde, welche bisher noch gänzlich unbekannt waren, zeichnen sich durch ihren hohen Wassergehalt aus; einige von ihnen verlieren aber schon über Schwefelsäure einige Moleküle Wasser. Charakteristisch für diese Verbindungen ist hinwiederum, dass sie beim Erhitzen auf 3—400° noch nicht alles Wasser abgeben, während dagegen die beiden Mangansalze bei 170° sämtliches Wasser verlieren und dadurch eine wesentliche Kontrolle für die sonst so schwierige Analyse der beiden Verbindungen abgeben.

Die Löslichkeit meiner Salze in verschiedenen Säuren ist sehr verschieden, wie aus den bei den einzelnen Körpern gemachten Beobachtungen ersichtlich ist.

Von Doppelsalzen ist es mir nur gelungen, das Mangannatriumsalz darzustellen, welches ziemlich beständig ist. Trotz vieler und unter verschiedenen Bedingungen ausgeführter Versuche konnte ich keine Doppelverbindung von den Salzen der Sesquioxyde erhalten.

Neue Verbindungen

der

Unterphosphorsäure.

1. Das normale unterphosphorsaure Mangan.

Zur Darstellung dieses Salzes benutzte ich das Mangankaliumsulfat und erzeugte in der Lösung desselben mit normalem unterphosphorsaurem Natron einen Niederschlag von Mangansubphosphat; dasselbe bildet sich nach folgender Gleichung:

$$2\,MnSO_4 + Na_4P_2O_6 = Mn_2P_2O_6 + 2\,Na_2SO_4$$

Zu einer heissen, ziemlich concentrierten Lösung von dem Mangankaliumsalz wurde eine warme verdünnte Lösung der nahezu äquivalenten Menge des normalen Natriumsubphosphates unter fortwährendem Umrühren hinzugefügt, sodass das Mangansalz stets im Ueberschuss vorhanden war. Es entstand sofort ein Niederschlag von fleischrother, für die Manganoxydulsalze charakteristischer Farbe. Trotz Anwendung sehr verdünnter Lösungen konnte weder sogleich nach dem Fällen noch nach einiger Zeit eine krystallinische Struktur des Niederschlages entdeckt werden.

Zur Analyse des so gewonnenen Salzes wurde zuerst versucht, das Mangan nach der Rose-Finkner'schen Methode mit Ammoniumsulfid aus der ammoniakalischen Lösung abzuscheiden. Aber ich erhielt hiernach durchweg auffallend hohe und auch ziemlich von einander abweichende Resultate; der mit Schwefel

wiederholt im Roseschen Tiegel geglühte Niederschlag zeigte eine sehr helle und nicht die bekannte dunkelgrüne Farbe des so behandelten Schwefelmangans. Eine Probe des im Wasserstoffstrom mit Schwefel mehrmals geglühten Niederschlages in Salpetersäure gelöst, zeigte auf Zusatz von Ammoniummolybdat beim Kochen einen deutlich gelben Niederschlag: ein Beweis, dass mit dem Mangansulfid Phosphorsäure ausgefallen war.

Da somit diese Methode der Manganbestimmung nicht angewendet werden konnte, wurde folgendermassen verfahren: 0,5 g des Salzes wurden in einem Porzellantiegel mit 1,5 G Soda und 1,5 G Schwefel zusammengeschmolzen, zuerst vorsichtig mit einem einstrahligen, zuletzt mit einem dreistrahligen Brenner. Die nach dem Erkalten grünlich aussehende Schmelze wurde mit heissem Wasser ausgelaugt und das unlösliche Schwefelmangan abfiltriert. Dasselbe zeigte im Rose'schen Tiegel mit Schwefelblumen im Wasserstoffstrom geglüht eine dunkelgrüne Farbe und erwies sich frei von Phosphorsäure.

Es ist bei dieser Methode grosse Vorsicht nötig, da der Tiegel leicht von der Schmelze angegriffen wird und dann infolge beigemengter Kieselsäure ein zu hoher Prozentgehalt an Mangan gefunden wird. Mit Sicherheit kann ein Tiegel nur einmal gebraucht werden.

Nicht minder grosse Schwierigkeiten stellten sich bei der Bestimmung der Unterphosphorsänre heraus. Bei der Titration mit Kaliumpermanganat ergaben sich stets zu niedrige Werte, trotz Beobachtung aller möglichen für diese Titration von Salzer und Drawe angegebenen Vorsichtsmassregeln.

In dem Filtrat von dem Schwefelmangan erwies sich die Unterphosphorsäure nur zum Teil in Orthophosphorsäure umgewandelt, denn die Fällung mit Magnesiamischung oder nach vorherigem Fällen mit Ammoniumolybdat ergab sehr abweichende, aber stets zu niedrige Resultate. Es wurde daher folgender Weg eingeschlagen: 0,3 G des Salzes wurden 2 mal mit bromierter Salzsäure zur Trockne eingedampft, mit heisser

Salzsäure wieder aufgenommen. Durch Versetzen dieser Lösung mit Eisenchlorid wurde die Phosphorsäure von dem Mangan nach folgender Gleichung abgeschieden:

$$Mn_3 (PO_4)_2 + Fe_2Cl_6 = Fe_2 (PO_4)_2 + 3 Mn Cl_2$$

Die salzsaure Lösung wurde mit Soda neutralisiert und mit Natriumacetat das Ferriphosphat gefällt. Der Niederschlag war vollkommen frei von jeder Spur von Mangan. Derselbe wurde in heisser Salzsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak neutralisiert, bis ein bleibender Niederschlag entstand; derselbe wurde in überschüssiger Salpetersäure wieder gelöst und daraus die Phosphorsäure mit Ammoniummolybdat abgeschieden. Der Niederschlag wurde mit salpetersaurem Ammon und etwas Ammoniummolybdat enthaltendem Wasser ausgewaschen, darauf mit Ammoniak wieder gelöst und in der mit Salzsäure neutralisierten Lösung die Phosphorsäure mit schwefelsaurer Magnesia und viel Ammoniak gefällt. Die geglühte Pyrophosphorsaure Magnesia sah zuerst etwas grau aus; mit einigen Tropfen Salpetersäure befeuchtet, im Trockenschrank bei 120 — 130° getrocknet, zeigte dieselbe nach abermaligem Glühen ein vollkommen weisses Aussehen. Die Analyse hatte folgendes ergeben:

Gefunden:			Berechnet für die Formel $Mn_2P_2O_6 + 2\frac{1}{2}H_2O$.	
Mn	33,49%	. . .	Mn	35,14%
P_2O_6	52,61%	. . .	P_2O_6	50,48%
H_2O	13,90%	. . .	H_2O	14,37%

Wenn wegen der bedeutenden Schwierigkeiten, welche sich der Bestimmung des Mangans und der Unterphosphorsäure entgegenstellten, das Resultat der Analyse wenig befriedigend ist, so liefert doch die Thatsache, dass das Salz bei 170° 14,11%, oder theoretisch genau $2\frac{1}{2}$ Molecüle Wasser verliert, und dann das Gewicht beim Erhitzen bis auf 230° unverändert bleibt, eine wesentliche Stütze für die Richtigkeit obiger Formel. Zur Controlle wurde noch in dem Filtrat des Natriumacetatniederschlages nach einigem Eindampfen das Mangan auf die gewöhn-

liche Weise mit Bromwasser gefällt und ein dem obigen entsprechendes Resultat gefunden.

Ueber Schwefelsäure bleibt das Gewicht des Salzes $2\ Mn_2P_2\ O_6 + 5\ H_2\ O$ konstant. Beim Erhitzen auf 100° verliert es 3,24% oder $^1/_4$ seines Wassergehaltes, bei 150° verliert es 12,94% oder 0,9 des ganzen Wassergehaltes, während, wie bereits erwähnt, bei 170° die gesammten $2^1/_2$ Molecüle fortgehen.

Die Verbindung ist in sämtlichen Mineralsäuren löslich, unlöslich dagegen in Essigsäure.

2. Das Mangan-Natriumsubphosphat.

Die Bildung des Körpers geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$2\ Mn\ SO_4 + 2Na_4P_2O_6 = Mn_2P_2O_6.\ Na_4P_2O_6 + 2\ Na_2\ SO_4$$

Um das Doppelsalz homogen und vollkommen frei von dem normalen unterphosphorsauren Mangan zu erhalten, mussten die beiden Lösungen möglichst kalt zusammengebracht werden; denn wendet man dieselben warm an, so bildet sich sofort das normale fleischrote Mangansalz.

Ich kühlte infolgedessen eine mässig verdünnte Lösung von normalem Natriumsubphosphat auf 0° ab und liess dazu sehr langsam und unter stetem Umrühren eine stark verdünnte, durch Eis gekühlte Lösung von Mangan-Kaliumsulfat fliessen. Es bildete sich bald ein weisser Niederschlag, der sich über Nacht absetzte, am andern Tage filtriert und mit kaltem Wasser ausgewaschen wurde. Der auf unglasiertem Porzellan abgesaugte und nachher zwischen Fliesspapier sorgfältig lufttrocken gemachte Niederschlag behielt auch beim Liegen an der Luft seine vollkommen weisse Farbe bei.

Das erhaltene Salz löst sich leicht in allen Mineralsäuren.

In dem Filtrat zeigte sich eine namhafte Menge von unterphosphorsaurem Natron, denn dies war im Ueberschuss angewendet worden, dagegen waren nur Spuren von Mangan

vorhanden, als Beweis für die Schwerlöslichkeit der Doppelverbindung in Wasser.

Die Bestimmung des Mangans als Schwefelmangan durch Fällen mit Ammoniumsulfid zeigte hier noch grössere Fehler als bei dem normalen Salz, wie auch bei dem bedeutenderen Gehalt an Unterphosphorsäure zu erwarten war; der im Roseschen Tiegel geglühte Niederschlag sah fast rein weiss aus. Es wurde deshalb das Mangan wie in dem normalen Mangansalz durch Schmelzen mit Soda und Schwefel bestimmt. Die Unterphosphorsäure wurde durch Titration mit Kaliumpermanganat bestimmt, nach der von Salzer in seiner dritten Abhandlung angegebenen und von Drawe etwas verbesserten Methode: 0,2 G von dem Salze wurden in 10 bis 15 CC. heissem, über eine Stunde lang ausgekochtem Wasser aufgeschwemmt, und gleich ein geringer Ueberschuss von Kaliumpermanganat hinzugefügt, dann schnell aufgekocht, verdünnte Schwefelsäure zugegeben und der Ueberschuss von Kaliumpermanganat, welches sich als Mangansuperoxyd ausscheidet, mit Oxalsäure zurücktitriert.

Zur Bestimmung des Natriums wurde eine gewogene Menge Salz in einem Porzellanschälchen, wie dies von Drawe in seiner Arbeit angegeben, zweimal mit bromierter Salzsäure zur Trockne eingedampft, mit verdünnter heisser Salzsäure wieder aufgenommen und durch Kochen mit Aetzbaryt, Phosphorsäure und Mangan zugleich abgeschieden. Aus dem Filtrat wurde der überschüssige Aetzbaryt durch verdünnte Schwefelsäure entfernt und das schwefelsäurehaltige Filtrat zuletzt in einer gewogenen Platinschale unter Zusatz von etwas kohlensaurem Ammoniak zur Trockne eingedampft und geglüht.

Durch Erhitzen auf 170° verliert das Doppelsalz 28,14% seines Gewichtes, und da bei fernerem Erhitzen auf 230° das Gewicht konstant bleibt, kann dieser Verlust nur Wasser sein

Die Analyse ergab somit folgendes:

Gefunden:		Berechnet für die Formel $Mn_2P_2O_6 . Na_4P_2O_6 + 11\ H_2O$	
Mn	15,48%	Mn	15,36%
Na	14,25%	Na	12,85%
$P_2\ O_6$	42,64%	$P_2\ O_6$	44,13%
$H_2\ O$	28,14%	$H_2\ O$	27,65%

Das Gewicht des Salzes bleibt über Schwefelsäure und auch beim Erhitzen auf 50° constant; bei 100° giebt es 25,31% Wasser ab, oder genau 10 Moliküle, während das letzte Molekül erst bei 150 — 170° fortgeht.

Ueber der freien Flamme erhitzt zeigen beide Mangansalze bald ein sehr lebhaftes Aufglimmen und schmelzen dann, ohne die Farbe zu verändern.

3. Unterphosphorsaures Beryllium.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde in eine siedend heisse Lösung von Berylliumsulfat eine äquivalente Menge einer heissen Lösung von unterphosphorsaurem Natron hinzugefügt und dafür gesorgt, dass von dem Berylliumsalz ein kleiner Ueberschuss vorhanden war, damit sicher das normale Salz entstand. Es bildete sich sofort beim Zusammentreten beider Lösungen ein gelatinöser, weisser Niederschlag, der sich durch die Analyse als Berylliumsubphosphat erwies, dessen Bildung nach folgender Gleichung vor sich gegangen war:

$$2\ BeSO_4 + Na_4P_2O_6 = Be_2P_2O_6 + 2\ Na_2SO_4$$

Leider konnte nur die Unterphosphorsäure darin bestimmt werden und zwar durch Titration mit Kaliumpermanganat, unter Beobachtung der bei dem Natrium-Mangansubphosphat angegebenen Vorsichtsmassregeln.

Das Beryllium zu bestimmen ist mir nicht gelungen, denn oxydierte ich die Unterphosphorsäure durch Zusammenschmelzen mit Soda und Salpeter, und fällte dann die Phosphorsäure durch Ammoniummolybdat, so bot nachher die Entfernung des Molyb-

däns aus dem Filtrat ausserordentliche Schwierigkeit; nach oftmals wiederholtem Einleiten von Schwefelwasserstoff zeigte das Filtrat dieses Niederschlages immer noch einen Molybdängehalt. Mach der Rössler'schen Angabe, *) das Beryllium als Beryliumphosphat zu fällen, führte ebenfalls zu keinem Resultat.

Nach dem Gehalt an P_2O_6 ergab sich folgende Zusammensetzung des Niederschlages:

Gefunden:	Berechnet für die Formel $Be_2P_2O_6 + 7H_2O$
P_2O_6 52,44%, 52,56%	52,32%
Be	5,96%
H_2O	41,73%

Das Salz löst sich ziemlich leicht in allen Mineralsäuren. Beim Erhitzen auf 150—170° verliert es 4 Moleküle Wasser und die rein weisse Farbe geht in einen schwach gelblichen Ton über; beim Erhitzen über der freien Flamme bis zur Glasschmelztemperatur zeigte das Salz keinerlei Veränderung. Ein Doppelsatz von Beryllium-Natriumsubphosphat konnte nicht erhalten werden.

4. Das Eisenoxydulsubphosphat.

In einer kalten Lösung von Ammoniumferrosulfat wurde eine nahezu äquivalente Menge einer kalten Lösung von unterphosphorsaurem Natron unter beständigem Umrühren eingetragen. Es entstand alsbald ein heller aber sehr schnell dunkelgrün werdender Niederschlag von Eisenoxydulsubphosphat, das sich leider ausserordentlich schwer filtrieren lässt; es wurde möglichst gut mit kaltem Wasser ausgewaschen und das Filter stets bedeckt gehalten. Das Salz wurde dann auf unglasiertem Porzellan abgepresst, um es so schnell wie möglich lufttrocken zu erhalten..

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 17, 148.

Zur Analyse des Körpers wurden 0,3 G desselben in einem Becherglase mit Salzsäure gelöst, mit Ammoniak neutralisiert, und aus der neutralen Lösung das Eisen mit Ammoniumsulfid ausgefällt und dann weiter auf die bekannte Weise als Fe_2O_3 bestimmt. Ein qualitativer Versuch hatte mir vorher gezeigt, dass durch Schwefelammonium das Eisen frei von jeder Spur Unterphosphorsäure abgeschieden wird.

Zur Bestimmung der Unterphosphorsäure wurden 0,3 G zweimal in einer Porzellanschale mit bromierter Salzsäure zur Trockne eingedampft, mit heisser Salzsäure wieder aufgenommen, mit Ammoniak neutralisiert, bis etwa alles Eisen gefällt war, der Niederschlag wieder in Salzsäure gelöst und mit Ammoniummolybdat die Phosphorsäure abgeschieden, der Niederschlag auf dem Filter mit Ammoniak gelöst und darauf die Phosphorsäure aus stark ammoniakalischer Lösung als phosphorsaure Ammoniakmagnesia gefällt.

Das Wasser ergab sich wie in den übrigen Analysen aus der Differenz der Summe beider Daten, von 100

	Gefunden:	Berechnet für die Formel $Fe_2P_2O_6 + 4\frac{1}{2}H_2O$
Fe	31,73%	. . . 31,91%
P_2O_6	44,56%	. . . 45,01%
H_2O	23,71%	. . . 23,09%

In Salzsäure ist das Eisenoxydulsalz vollkommen schon in der Kälte löslich. Mit Salpetersäure gekocht, wird es in das gelbe Oxydsalz übergeführt, welches in gewöhnlicher Salpetersäure ganz unlöslich ist. In verdünnter Schwefelsäure löst es sich selbst beim Kochen nicht; in der konzentrierten Säure ist es in der Kälte etwas löslich, aber beim geringsten Erwärmen scheidet sich sofort ein weisser Niederschlag ab, wahrscheinlich ein saures Salz, dessen Bildung unter ähnlichen Verhältnissen ein bekanntes Charakteristikum der Eisenverbindungen ist.

Lässt man das Salz 24 Stunden lang über Schwefelsäure stehen, oder erhitzt es auf 50°, so verliert es 6,0% seines Ge-

wichtes. Auf 100° erhitzt, verwandelt es seine schmutzig grüne Farbe in eine kaffebraune und nimmt wenig an Gewicht ab, ist aber dann sehr hygroskopisch. Bei weiterem Erhitzen bis auf 150° nimmt das Gewicht noch um 1,75% ab; von da bis auf 350° ändert es weder seine Farbe noch sein Gewicht. Beim Erhitzen über der freien Flamme wird es vollkommen gelb und geht in das Oxydsalz über.

5. Das Eisenoxydsubphosphat.

Die Bildung dieses Salzes geht nach folgender Formel vor sich:

$$3Na_4P_2O_6 + 2Fe_2(SO_4)_3 = Fe_4(P_2O_6)_3 + 6Na_2SO_4$$

Zur Darstellung des Körpers fügte ich zu einer heissen Lösung von Eisen-Ammonium-Alaun unter stetem Umrühren die äquivalente Menge einer warmen Lösung von normalem Natriumsubphosphat, sorgte aber wie in ähnlichen Fällen dafür, dass die Alaunlösung in geringem Ueberschuss vorhanden war, um sicher das einfache Salz zu erhalten. Es entstand sofort ein gelber Niederschlag, der sich über Nacht absetzte und darauf filtriert wurde. Die Bestimmung des Eisens und der Unterphosphorsäure geschah in derselben Weise wie beim Oxydulsalz.

Die Analyse ergab folgendes:

	Gefunden:	Berechnet für die Formel $Fe_4(P_2O_6)_3 + 20H_2O$
Fe	21,98%	21,17%
P_2O_6	44,55%	44,71%
H_2O	33,47%	34,12%

Die Lösungsverhältnisse sind entsprechend denen des Eisenoxydulsalzes; es löst sich leicht in Salzsäure mit gelber Farbe, dagegen ist es ganz unlöslich in Salpetersäure und verdünnter Schwefelsäure. In konzentrierter Schwefelsäure ist es nach

kurzem Erwärmen vollkommen löslich, beim Kochen scheidet sich aber sofort ein weisser Niederschlag wie beim Oxydulsalz aus.

Ueber Schwefelsäure verliert das Salz 5% von seinem Gewicht, beim Erhitzen auf 100° zeigt es eine Gewichtsabnahme von 18,55% und die rein gelbe Farbe wird schmutzig gelb; bei 150° wird die Farbe hellgrau. Der Gewichtsverlust nimmt bis auf 160° zu und beträgt dann 23%, während das Aussehen von dieser Temperatur ab etwas dunkler an der Oberfläche wird. Beim Erhitzen über der freien Flamme zeigt das Salz keine Veränderung, nur, dass die Farbe wieder eine graugelbe wird.

6. Chromisubphosphat.

Bei der Darstellung dieses Salzes wurde ausgegangen von dem Chromkaliumalaun, und mit einer heissen Lösung desselben eine ebensolche von unterphosphorsaurem Natron unter denselben Bedingungen zusammengebracht, welche bei der eben beschriebenen Verbindung des Eisens massgebend sind. Es entsteht sofort ein dunkelgrüner Niederschlag, dessen Bildung sich durch folgende Gleichung erklärt:

$$3Na_4P_2O_6 + 2Cr_2(SO_4)_3 = Cr_4(P_2O_6)_3 + 6Na_2SO_4$$

Der so entstandene Körper löst sich in einer heissen Lösung von Natriumsubphosphat, und zwar in ziemlich beträchtlicher Menge; aber alle Versuche, ein Chrom-Natriumsubphosphat darzustellen, scheiterten.

Die Unterphosphorsäure wurde genau so bestimmt, wie bei den Eisensalzen; auf diese Weise ergaben sich 37,96% P_2O_6.

Um das Chrom zu ermitteln, wurde eine zweite Probe des Salzes mit bromierter Salzsäure in einem Becherglase gelöst, und dann mit Kalilauge übersättigt und in der alkalischen Lösung mit Brom versetzt, um das Chrom dadurch zu oxy-

dieren. Es wurde darauf so lange erhitzt, bis alles Brom verjagt war. Das Chrom wollte ich nun mit Ammoniumferrosulfat reduzieren und den Ueberschuss hiervon mit Kaliumpermanganat zurücktitrieren. Aber auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu der erkalteten gelben Lösung entwich mit grosser Heftigkeit Bromwasserstoffsäure von dem gebildeten bromsauren Kali herrührend, und diese reduzierte sofort die gelbe Chromsäurelösung von K_2CrO_4 zu einer grünen Chromoxydlösung von $K_2Cr_2O_4$, die infolgedessen nur noch benutzt werden konnte, um die Unterphosphorsäure durch Abscheidung der gebildeten Orthophosphorsäure mit Ammoniummolybdat zu bestimmen, wobei sich 37,40% P_2O_6 ergaben.

Schliesslich führte folgendes Verfahren der Chrombestimmung zum Ziel:

0,3 G von dem Salz wurden mit 2 G Soda und 1 G Kalisalpeter in einem Porzellantiegel zusammengeschmolzen, mit heissem Wasser aufgenommen, erkalten gelassen, und um alles zu lösen, mit wenig Salzsäure versetzt, sodass die Lösung noch stark alkalisch reagierte, dann mit Bariumchlorid alles Chrom als $BaCrO_4$ gefällt und filtriert und der Niederschlag, um auch das Barium mit in Lösung zu bekommen, mit wenig kalter Salzsäure gelöst; denn hätte ich hierzu Schwefelsäure verwandt, so konnte leicht in dem schwefelsauren Barytniederschlag etwas $BaCrO_4$ ungelöst geblieben sein. Erst nachdem alles gelöst war, wurde mit viel Schwefelsäure versetzt und eine kalte Lösung von 2,7 G Ammoniumferrosulfat in gutausgekochtem, unter Luftabschluss erkaltetem Wasser zugefügt und der Ueberschuss des Reductionsmittels mit Kaliumpermanganat zurücktitriert. Zum Schluss der Titration machte sich ein ganz schwacher Chlorgeruch bemerkbar, von der durch übermangansaures Kali und Schwefelsäure zersetzten Salzsäure herrührend; es war aber so gering, dass es kaum von einem bemerkbaren Einfluss auf das Resultat sein konnte.

Die Analyse ergab folgende Werte:

	Gefunden:		Berechnet tür die Formel $Cr_4 (P_2 O_6)_3 + 34H_2O$
Cr	15,60%	. . . . .	16,17%
P_2O_6	37,96%	37,40% . .	37,83%
H_2O	46,44%	. . . . .	47,34%

Das Chromisubphosphat ist in Salzsäure bei geringem Erwärmen löslich, ebenso in Salpetersäure; in verdünnter Schwefelsäure löst es sich nicht vollkommen, es bleibt eine hellgrüne Trübung zurück, während es sich in konzentrierter Schwefelsäure vollkommen klar löst.

Ueber Schwefelsäure nimmt es nach genügend langer Zeit um 5,80% seines Gewichtes ab; es ist dann so hygroskopisch, dass es beim Wägen auf der Wage fortwährend an Gewicht zunimmt. Auf 100° erhitzt, erhält es eine sehr schöne lebhaft grüne Farbe und verliert dabei 27,40% seines Gewichtes, also etwas über die Hälfte seines Wassergehaltes. Bei einer Temperatur von 150—170° verliert es 23,30% oder etwa 23 Moleküle Wasser. Von 170° an bleibt die Farbe und das Gewicht bis auf 400° konstant. Beim Erhitzen über der freien Flamme bis zur Glasschmelztemperatur wird die Farbe schmutzig grün, aber in dem Gewicht zeigt sich keine merkliche Veränderung.

7. Aluminiumsubphosphat.

Das unterphosphorsaure Aluminium wurde analog den vorher beschriebenen Sesquioxydsalzen aus Kalialaun und Natriumsubphosphat dargestellt. Es bildet sich sofort ein weisser, gelatinöser Niederschlag, der sich aber beim Kochen flockig zusammenballt. In dem Filtrat des nach mehrstündigem Stehen abgesaugten Niederschlages liess sich keine Unterphosphorsäure nachweisen, weder durch Kaliumpermanganat noch durch Salpetersäure und Ammoniummolybdat, ein Beweis, dass die ge-

bildete Aluminiumverbindung in Wasser unlöslich ist.

Das erhaltene Salz löst sich beim Erwärmen in ziemlich bedeutender Menge, ähnlich der Chromverbindung, in einer Natriumsubphosphatlösung, aber es gelang auch hier nicht, ein Doppelsalz herzustellen.

Die Unterphosphorsäure wurde wie bei den vorhergehenden Salzen durch Oxydation mit bromierter Salzsäure und nachheriger Abscheidung mit Ammoniummolybdat bestimmt.

Das Aluminium wurde durch phosphorsaures Ammoniak aus einer salmiakhaltigen, stark ammoniakalischen Lösung gefällt und der Niederschlag durch Glühen in $Al_2 P_2 O_8$ übergeführt. Um dies ganz weiss zu erhalten, verfuhr ich ähnlich wie bei Magnesiapyrophosphat; betupfte es mit einigen Tropfen Salpetersäure und nachdem es bei 120° getrocknet war, nahm es bei darauffolgendem Glühen über dem Gebläse eine rein weisse Farbe an.

Die Analyse zeigte folgendes Resultat:

	Gefunden:		Berechnet für die Formel $Al_4(P_2O_6)_3 + 23H_2O$
Al	10,77%	. . . . .	10,85%
P_2O_6	47,44%	47,17% . .	47,58%
H_2O	41,79%	. . . . .	41,56%

Das Salz löst sich leicht und vollkommen klar in allen Mineralsäuren. Ueber Schwefelsäure verliert es 10,5% seines Gewichtes, beim Erhitzen auf 100° 27,25%, bei 150—170° 34,87% oder 19 Moleküle Wasser; von da an bleibt das Gewicht bis auf 350° nahezu konstant. Die rein weisse Farbe nimmt bei 200° einen schwach rötlichen Stich an. Beim Erhitzen über der freien Flamme bleibt es unverändert.

---

8. Unterphosphorsaures Wismutoxyd.

Dieses Salz wurde erhalten aus salpetersaurem Wismutoxyd und normalem unterphosphorsaurem Natron. In eine heisse,

stark salpetersaure Lösung von Wismutnitrat wurde langsam eine heisse Lösung von Natriumsubphosphat unter beständigem Umrühren einfliessen gelassen. Es entstand sofort ein weisser schleimiger Niederschlag, der sich aber anfangs beim Umrühren wegen der überschüssigen Salpetersäure wieder löste. Die Bildung desselben geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$3\ Na_4P_2O_6 + 4Bi(NO_3)_3 = Bi_4P_2O_6)_3 + 12NaNO_3$$

Der Gehalt an Unterphosphorsäure wurde durch Oxydation mit bromierter Salzsäure gefunden.

Zur Bestimmung des Wismuts wurde die Verbindung in Salzsäure gelöst und mit Schwefelwasserstoff das Wismut abgeschieden. Das Schwefelwismut wurde in Salpetersäure gelöst und mit kohlensaurem Ammon unter Vermeidung eines Ueberschusses gefällt. Der Niederschlag wurde filtriert, im Porzellantiegel bis zur Gewichtskonstanz geglüht und als Bi_2O_3 gewogen.

Die Analyse ergab:

	Gefunden:	Berechnet für die Formel $Bi_4(P_2O_6)_3 + 8{,}5\ H_2O$
Bi	56,90%	56,90%
P_2O_6	32,62%	32,58%
H_2O	10,48%	10,52%

Das Salz, $2Bi_4(P_2O_6)_3 + 17H_2O$ ist in Chlorwasserstoffsäure vollkommen löslich, ebenso in Salpetersäure beim Erwärmen; während die erstere Lösung aber auf Zusatz von viel Wasser klar bleibt, trübt sich die letztere bald. In verdünnter Schwefelsäure ist es selbst in der Siedetemperatur ganz unlöslich; in konzentrierter Säure löst es sich bei anhaltendem Kochen in geringer Menge. Ueber Schwefelsäure verliert es 2,88% seines Gewichtes an Wasser. Bei längerem Erhitzen auf 100° nimmt es um 7,25% seines Gewichtes ab. Bei einer Temperatur von 150 bis 170° wird die Farbe hellgrau unter Verlust von 8,87% seines Gewichtes an Wasser; von da ab bleibt das Gewicht bis auf 300° konstant.

Beim Erhitzen über der freien Flamme bis zur Glasschmelz-Temperatur zeigt es keine weiteren Veränderungen; es frittet nur etwas zusammen.

Verschiedene Versuche, ein Blei-Natriumsubphosphat darzustellen, führten zu keinem Resultat; ich erhielt immer nur das von Salzer bereits beschriebene normale Bleisalz der Unterphosphorsäure.

Die von mir dargestellten Salze sind somit folgende:

1. $2Mn_2P_2O_6 + 5H_2O$ Normales Mangansubphosphat.
2. $Mn_2P_2O_6 . Na_4P_2O_6 + 11H_2O$ Mangan-Natriumsubphosphat.
3. $Be_2P_2O_6 + 7H_2O$ Berylliumsubphosphat.
4. $2Fe_2P_2O_6 + 9H_2O$ Ferrosubphosphat.
5. $Fe_4(P_2O_6)_3 + 20H_2O$ Ferrisubphosphat.
6. $Cr_4(P_2O_6)_3 + 34H_2O$ Chromisubphosphat.
7. $Al_4(P_2O_6)_3 + 23H_2O$ Aluminiumsubphosphat.
8. $2Bi_4(P_2O_6)_3 + 17H_2O$ Wismutsubphosphat.

Gedruckt bei F. Diedrichs, Firma J. D. Roth.